

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 505 048 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
09.02.2005 Bulletin 2005/06

(51) Int Cl.7: **C07C 31/22, C10L 1/02,
C11C 3/10, C07C 67/03**

(21) Numéro de dépôt: **04291303.8**

(22) Date de dépôt: **19.05.2004**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL HR LT LV MK

(30) Priorité: **26.06.2003 FR 0306336
26.06.2003 FR 0306337
26.06.2003 FR 0306338**

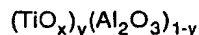
(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Lacome, Thierry
95450 Condecourt (FR)**
• **Hillion, Gérard
95220 Herblay (FR)**
• **Delfort, Bruno
75005 Paris (FR)**
• **Revel, Renaud
38299 Serpaize (FR)**
• **Leporcq, Serge
78200 Mantes La Ville (FR)**
• **Acakpo, Gustave
91130 Orangis (FR)**

(54) **Procédé de transestérification d'huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs hétérogènes à base de titane, de zirconium ou d'antimoine et d'aluminium**

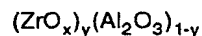
(57) Un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, par réaction d'huiles végétales ou animales, neutres ou non, avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur choisi parmi :

- les mélanges d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



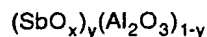
(où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y, représentant le rapport massique des deux oxydes, a une valeur de 0,005 à 0,995)

- les mélanges d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



(où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y a une valeur de 0,005 à 0,995)

- et les mélanges d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :



(où x a une valeur de 1,2 à 2,6 et y a une valeur de 0,005 à 0,995)

permet de fabriquer directement, en une ou plusieurs étapes, un ester utilisable comme carburant ou combustible et une glycérine pure.

EP 1 505 048 A1

Description

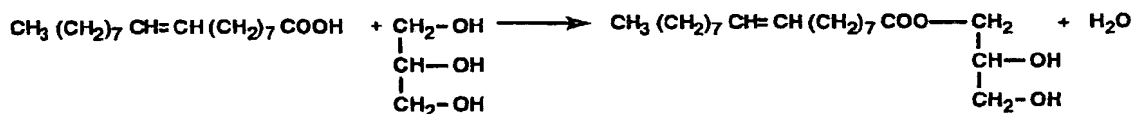
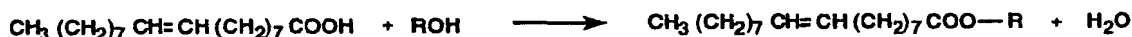
[0001] La présente invention est relative à un nouveau procédé de fabrication d'esters d'acides monocarboxyliques à partir d'huiles végétales ou animales.

[0002] La réaction qui est visée de façon principale est une transestérification réalisée selon le schéma I ci-dessous et éventuellement une réaction couplée estérification et transestérification, l'estérification étant réalisée selon le schéma II ci-dessous. Dans ces schémas les chaînes d'acides gras sont représentées par des chaînes de type oléique.

- Schéma I



- Schéma II



[0003] Les esters de corps gras sont actuellement utilisés dans de nombreuses applications comme carburants diesel, fuels domestiques, solvants, composés de base pour la fabrication de sulfonates d'alcools gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.

[0004] Lorsqu'on fabrique un ester à partir d'huile et de monoalcool, il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de 10 à 15 % d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Celle glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle a une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.

[0005] Dans la fabrication d'esters méthyliques de corps gras à partir d'huiles raffinées et d'alcool, alors qu'on utilise couramment comme catalyseurs des dérivés alcalins simples, comme les alcoolates de sodium, la soude ou la potasse, dans des conditions assez douces (température de 50 à 80 °C et pression atmosphérique), ainsi qu'on peut le lire dans de nombreux brevets ou publications, par exemple dans le JAACS 61, 343-348 (1984), on n'arrive cependant à un produit pur utilisable comme carburant et une glycérine aux normes qu'après de très nombreuses étapes.

[0006] Si l'on prend par exemple les catalyseurs alcalins les plus utilisés, on retrouve, aussi bien dans la glycérine que dans l'ester, ces composés alcalins, qu'il faut éliminer par lavage et/ou par neutralisation dans la fraction ester, puis sécher celle-ci. Dans la phase glycérine, il faut neutraliser les savons et les alcoolates présents, parfois éliminer les sels formés.

[0007] La glycérine ainsi obtenue contient de l'eau généralement entre 5 % et 40 % en masse. Elle contient également les sels issus de la neutralisation du catalyseur alcalin, par exemple du chlorure de sodium lorsque le catalyseur est la soude ou le méthylate de sodium et lorsque la neutralisation est effectuée avec de l'acide chlorhydrique. La concentration en sels dans la glycérine issue de ces procédés est généralement comprise entre 3 % et 6 % en masse. L'obtention de glycérol de grande pureté à partir de glycérine issue de ces procédés impose donc des étapes de purification comme la distillation sous pression réduite que l'on peut parfois associer à des traitements sur résines échangeuses.

[0008] En résumé, la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters aboutissent assez facilement à des produits bruts (esters et glycérine), qu'il faut cependant purifier de façon approfondie par divers traitements qui grèvent finalement le prix de la transformation.

[0009] On a maintenant découvert, de façon surprenante, que l'on pouvait obtenir en 1 à 3 étapes, dans des conditions particulières, directement à partir d'huiles végétales ou animales et de monoalcools, des esters de ces monoalcools et une glycérine exempte de sels, en tout cas n'en contenant pas plus de 5 ppm, d'une pureté comprise entre

95 % et 99,9 % le plus souvent comprise entre 98 % et 99,9 %, et ce en utilisant comme catalyseurs, soit en continu, par exemple en lit fixe, soit en discontinu, un système catalytique hétérogène particulier.

[0010] L'utilisation de catalyseurs hétérogènes n'est pas nouvelle.

[0011] Parmi les documents antérieurs qui traitent de catalyseurs hétérogènes, on peut citer le brevet européen EP-B-0 198 243. Le catalyseur de transestérification, qui transforme huile et méthanol en ester méthylique, est une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Dans les exemples, la colonne utilisée pour le lit fixe a un volume de 10 litres et l'on injecte généralement de l'huile à un débit inférieur à 1 litre/heure, ce qui donne une VVH (VVH = volume d'huile injecté / volume de catalyseur / heure) inférieure à 0,1. Pour une usine de 100 000 t/an, cela correspondrait à des réacteurs d'au moins 150 m³.

[0012] Un autre problème qui semble se poser est celui de la quantité de glycérine recueillie, très inférieure à la théorie. Dans aucun exemple où l'on est censé recueillir 10 % de glycérine, on n'obtient, même de manière approchée, cette valeur. Enfin, la pureté des esters est assez faible, de 93,5 à 98 %. Ce que devient la glycérine qui n'est pas récupérée n'est pas indiqué. Dans certains cas, il se forme des éthers de glycérine, comme cela est signalé dans ce brevet ; dans d'autres cas, peut-être se décompose t-elle, à moins qu'elle ne soit éliminée dans une première étape. Le niveau de performance est donc assez bas. On peut signaler qu'aux VVH indiquées et pour des temps de contact de plus de 6 heures, on peut obtenir même sans catalyseur des conversions de 80 % et plus.

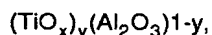
[0013] Ce brevet ne semble donc pas présenter une solution raisonnable du point de vue économique.

[0014] Il existe d'autres références dans la littérature qui mentionnent cette fois-ci l'oxyde de zinc, toutefois dans des réactions d'estérification de la glycérine avec un acide gras [Osman in "*Fette Seifen und Anstrichmittel*" 331-33 (1968)]. Dans ce travail, on compare une vingtaine de catalyseurs à 180 °C dans un procédé en discontinu. Il n'y a pratiquement aucune différence entre le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, la poudre de zinc, l'oxyde de baryum, de calcium, l'oxyde de zinc, l'alumine, l'acide thiosalicylique, le phosphate de calcium, le bicarbonate de potassium, le méthylate ou l'éthylate de sodium et même l'hydroxyde de lithium. Tous ces sels ou oxydes donnent entre 32 et 39 % de rendement en monoglycéride dans un essai comparatif où l'on utilise un excès de glycérine par rapport à l'acide gras.

[0015] On peut citer le brevet US-A-5 908 946 qui décrit un procédé qui peut fonctionner en continu ou en discontinu et utilisant des catalyseurs solides et non solubles. Toutefois, les catalyseurs utilisés sont soit de l'oxyde de zinc, soit un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine, soit un aluminat de zinc.

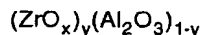
[0016] La présente invention propose un procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine, ces deux produits étant obtenus à un haut degré de pureté, ce procédé pouvant être défini d'une manière générale par le fait que l'on opère, par réaction d'huiles végétales ou animales, acides ou neutres, avec des monoalcools, par exemple de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi :

- les mélanges d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



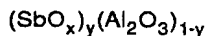
(où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y, représentant le rapport massique des deux oxydes, a une valeur de 0,005 à 0,995)

- les mélanges d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



(où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y a une valeur de 0,005 à 0,995)

- et les mélanges d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :



(où x a une valeur de 1,2 à 2,6 et y a une valeur de 0,005 à 0,995).

Les conditions de ladite réaction incluent préférentiellement une température comprise entre 150 et 250 °C et une pression inférieure à 100 bar et de préférence de 10 à 70 bar.

[0017] Tous les catalyseurs considérés sont sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou de pastilles. L'utilisation de l'alumine a deux effets favorables.

[0018] Le premier est d'augmenter sa surface spécifique car notamment le dioxyde de titane sous ses formes cris-

tallines principales (anatase ou rutile) et la zircone sous ses formes cristallines principales (quadratique, monoclinique et cubique) sont connus pour posséder de faibles surfaces spécifiques.

[0019] Le second est de créer un composé beaucoup plus stable, surtout vis-à-vis de conditions dans lesquelles le composé de titane, de zirconium ou d'antimoine aurait tendance à former des savons de titane, de zirconium ou d'antimoine.

[0020] Un autre intérêt des catalyseurs à base de titane, de zirconium ou d'antimoine est leur capacité à catalyser la transestérification de l'huile avec des alcools plus lourds que le méthanol. Ainsi, on peut former des esters éthyliques et aussi des esters isopropyliques ou butyliques qui ont un intérêt hors du domaine des carburants.

[0021] Un intérêt majeur de ces catalyseurs solides est qu'ils catalysent les réactions de transestérification et d'estérification selon un processus de catalyse hétérogène, c'est à dire que le catalyseur solide utilisé d'une part n'est pas consommé dans la réaction et d'autre part n'est jamais dissout dans le milieu réactionnel mais reste sous la forme solide et sera donc séparé du milieu réactionnel liquide sans perte de catalyseur et sans pollution du milieu réactionnel par la présence de catalyseur ou de résidu de catalyseur.

[0022] Ceci est vérifié dans l'invention par l'absence de traces provenant du catalyseur aussi bien dans l'ester formé que dans la glycérine produite.

[0023] La charge de ce catalyseur n'est pas affectée par la réaction de transestérification ou d'estérification. Son activité catalytique est conservée après la réaction. Ce type de catalyseur est compatible avec une utilisation dans un procédé industriel en continu par exemple en lit fixe dans lequel la charge de catalyseur peut être utilisée pendant une très longue durée sans perte d'activité.

[0024] L'ester et le glycérol obtenus ne contiennent pas d'impuretés issues du catalyseur. De ce fait, aucun traitement de purification ne sera à appliquer pour éliminer le catalyseur ou les résidus de celui-ci, contrairement au procédés utilisant des catalyseurs fonctionnant selon un processus homogène où le catalyseur ou ses résidus sont, après réaction, localisés dans la même phase que l'ester et/ou que la glycérine.

[0025] Par la mise en oeuvre de ce procédé, l'épuration finale est réduite au minimum, tout en permettant d'obtenir un ester qui est aux spécifications carburant, et une glycérine de pureté comprise entre 95 % et 99,9 % et de préférence entre 98 % et 99,9 %.

[0026] Le procédé de l'invention est décrit de manière plus détaillée ci-après.

[0027] Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation.

[0028] On peut même utiliser des huiles de friture, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le sulf, le saindoux, d'équarrissage et même des graisses.

[0029] Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

[0030] La présence d'acide gras dans les huiles n'est pas a priori préjudiciable, sinon qu'il y a risque de saponification. Il est possible de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction d'estérification, de préférence avec de la glycérine, pour former, à pression atmosphérique ou sous un vide partiel et à des températures de 180 à 220 °C, un glycéride à partir des acides gras.

[0031] La nature de l'alcool mis en jeu dans le procédé de l'invention joue un rôle important dans l'activité de la transestérification. D'une manière générale, on peut mettre en jeu divers monoalcools aliphatiques renfermant par exemple de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. Le plus actif est l'alcool méthylique. Toutefois, l'alcool éthylique et les alcools isopropylique, propylique, butylique, isobutylique et même amylique, peuvent être engagés. On peut également utiliser des alcools plus lourds comme l'alcool éthyl-hexylique ou l'alcool laurique. On peut avec avantage ajouter aux alcools lourds de l'alcool méthylique, qui semble faciliter la réaction. Par ailleurs, lorsqu'on prépare l'ester éthylique, on peut mettre en jeu de 1 à 50 %, de préférence de 1 à 10 %, d'alcool méthylique de manière à augmenter la conversion.

[0032] La préparation de catalyseurs à base de titane n'est pas nouvelle. On peut citer le brevet US-A-4 490 479, qui traite de la synthèse de catalyseur par comalaxage. En particulier, les auteurs décrivent l'ajout d'oxydes, hydroxydes, alcoxydes ou sels de titane à un précurseur d'alumine ou composés d'aluminium hydratés. En présence d'eau et d'acides minéraux ou organiques, le mélange des éléments précités s'effectue afin de former une pâte. Celle-ci est mise en forme afin d'obtenir un support. Il est également décrit, dans une seconde étape, l'ajout d'un composé du molybdène.

[0033] Le brevet US-A-5 169 822 enseigne la déposition en milieu non aqueux d'alcoxydes de titane sur des supports inorganiques (entre autres).

[0034] L'article de S. Kumar et al. *in* Mat. Lett. 43 (2000) 286 enseigne la précipitation d'un sol de boehmite avec un sol de dioxyde de titane. Le sol de titane est préparé par stabilisation à l'acide acétique.

[0035] Pour produire un catalyseur de formule brute $(\text{TiO}_x)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-y}$ (x et y étant définis comme ci-dessus), on peut utiliser les sources suivantes.

[0036] On peut citer parmi les sources de titane les formes alcoxydes $\text{Ti}(\text{OR})_4$ avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.). Il est également possible d'utiliser le titane sous forme de sels inorganiques (TiCl_4 , TiOSO_4 , TiOCl_2 , etc.). De même, les formes colloïdales du titane peuvent être utilisées (par colloïdale, le demandeur entend que la taille des particules d'oxyde ou oxyhydroxyde de titane soit comprise entre 1 nm et 100 nm). Enfin, les sources de titane peuvent être des gels issus de l'hydrolyse des sources précédentes, obtenant ainsi une forme d'oxyde de titane partiellement hydratée de formule chimique $(\text{TiO}_2, z\text{H}_2\text{O})$ avec z compris entre 0 et 5. Il est également avantageux d'utiliser de l'oxyde de titane déshydraté, amorphe ou cristallisé, qui possède dans ce dernier cas des structures cristallographiques quadratique, monoclinique ou cubique connues par l'homme du métier.

[0037] La préparation de catalyseurs à base de zircon est connue de l'art antérieur. Une méthode particulière issue de l'enseignement du brevet EP-B-0 908 232 consiste à coprécipiter $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH égal à 9.

[0038] Une autre méthode inspirée du travail de Gao et coll. (Top. Catal., 6 (1998), 101) consiste à coprécipiter ZrOCl_2 et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ avec de l'ammoniaque.

[0039] Une méthode préférée est la précipitation de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ par l'hydrazine, en présence ou non d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (par exemple, la méthode citée par Ciuparu et coll., J. Mater. Sci. Lett. 19 (2000) 931).

[0040] Pour produire un catalyseur de formule brute $(\text{ZrO}_x)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-y}$ (x et y étant définis comme ci-dessus), on peut utiliser les sources suivantes.

[0041] On peut citer parmi les sources de zirconium les formes alcoxydes $\text{Zr}(\text{OR})_4$ avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.). Il est également possible d'utiliser le zirconium sous forme de sels inorganiques (ZrOCl_2 , ZrOSO_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, etc.). De même, les formes colloïdales du zirconium peuvent être utilisées (par colloïdale, le demandeur entend que la taille des particules d'oxyde ou oxyhydroxyde de zirconium soit comprise entre 1 nm et 100 nm). Enfin, les sources de zirconium peuvent être des gels issus de l'hydrolyse des sources précédentes, obtenant ainsi une forme d'oxyde de zirconium partiellement hydratée de formule chimique $(\text{ZrO}_2, z\text{H}_2\text{O})$ avec z compris entre 0 et 5. Il est également avantageux d'utiliser de l'oxyde de zirconium déshydraté, amorphe ou cristallisé, qui possède dans ce dernier cas des structures cristallographiques quadratique, monoclinique ou cubique connues par l'homme du métier.

[0042] Pour produire un catalyseur de formule brute $(\text{SbO}_x)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-y}$ (x et y étant définis comme ci-dessus), on peut utiliser les sources suivantes.

[0043] On peut citer parmi les sources d'antimoine les formes alcoxydes $\text{Sb}(\text{OR})_3$ avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.). Il est également possible d'utiliser l'antimoine sous forme de sels inorganiques (SbCl_3 , SbCl_5 , $\text{Sb}(\text{Acac})_3$, SbF_3 , SbF_5 , etc.). De même, les formes colloïdales d'oxyde d'antimoine peuvent être utilisées (par colloïdale, le demandeur entend que la taille des particules d'oxyde ou oxyhydroxyde d'antimoine est comprise entre 100 nm et 150 μm). Enfin, les sources d'antimoine peuvent être des gels issus de l'hydrolyse des sources précédentes, obtenant ainsi une forme d'oxyde d'antimoine partiellement hydratée de formule chimique $(\text{SbO}_y, z\text{H}_2\text{O})$ avec y compris entre 1,2 et 2,6 et z compris entre 0 et 5. Il est également avantageux d'utiliser des oxydes d'antimoine (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) plus ou moins déshydraté, amorphe ou cristallisé, qui possède dans ce dernier cas des structures cristallographiques connues par l'homme du métier.

Sources d'alumine

[0044] Les sources d'aluminium utilisées dans l'invention peuvent être de forme alcoxyde de formule générale $\text{Al}(\text{OR})_3$, avec R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, etc.) ou hydroxydes. Les sels inorganiques d'aluminium peuvent également être avantageusement utilisés, à savoir les chlorures, nitrates, sulfates, etc. De même, la source d'aluminium peut être basique, dans lequel cas l'aluminium est sous forme aluminate (AlO_2^-). Le contre-ion peut être un alcalin (Li, Na, K, Cs) et plus généralement tout contre-ion positif (NH_4^+ par exemple). Dans le cas de l'utilisation d'un précurseur solide d'aluminium, tout composé d'alumine de formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ peut être utilisé. Sa surface spécifique est comprise entre 100 et 600 m^2/g . On peut en particulier utiliser des composés hydratés de l'alumine tels que : l'hydrargillite, la gibbsite, la bayerite, la boehmite, la pseudo-boehmite et les gels d'alumines amorphes ou essentiellement amorphes. On peut également mettre en oeuvre les formes déshydratées de ces composés qui sont constitués d'alumines de transition et qui comportent au moins une phase prise dans le groupe : rho, khi, eta, kappa, theta, delta, gamma et alpha, qui se différencient essentiellement sur l'organisation de leur structure cristalline.

[0045] Le catalyseur peut être avantageusement préparé par l'une des méthodes décrites ci-après.

- L'imprégnation d'au moins un sel soluble, d'un alcoxyde, d'un sol ou d'un alcoxyde sur un support d'alumine pré-formé de surface spécifique comprise entre 20 et 600 m^2/g , de préférence entre 100 et 370 m^2/g . Ce support peut être sous forme de poudre, de billes, d'extrudés ou tout autre forme connue de l'homme du métier et permettant de travailler en lit fixe, lit bouillonnant ou slurry. Ce support est choisi parmi les sources d'alumines précitées. Après diverses étapes connues de l'homme du métier, les catalyseurs sont séchés entre 25 °C et 150 °C, de manière

préférée entre 50 °C et 120 °C, puis calciné à des températures comprises entre 150 et 1000 °C, de manière préférée entre 250 et 600 °C.

- Le malaxage d'au moins un composé de titane, de zirconium ou d'antimoine avec un composé d'alumine plus ou moins hydratées définis au dessus en tant que précurseur solide en présence d'un agent peptisant (acide minéral ou acide organique). De manière préférée, les agents peptisants sont les acides nitriques et acétiques. Il peut également être ajouté à la pâte obtenue des agents connus pour faciliter la mise en forme tel que les dérivés de type méthyl cellulose ou tout autres composés connus de l'homme du métier pour cet effet. Le produit est ensuite mis en forme par extrusion, puis séché entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calciné à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.
- La synthèse par voie sol-gel entre un alcoxyde de titane, de zirconium ou d'antimoine et un alcoxyde d'aluminium, choisis parmi les sources citées plus haut, de préférence le sec-butoxyde d'aluminium, et le butoxyde ou l'isopropoxyde de titane, le n-butoxyde de zirconium ou le butoxyde d'antimoine. Ces précurseurs peuvent être mélangés en présence d'un solvant approprié et éventuellement d'agent complexant ou de surfactants. Le tout peut être hydrolysé afin d'obtenir un gel. Le gel peut être séché entre 40 et 140 °C, de préférence entre 80 et 130 °C et mis en forme par les techniques classiques d'extrusion avec ajout éventuel de liant, soit par remise en suspension dans un liquide adéquat pour former des billes par précipitation « oil-drop », soit pastillé. Dans tous les cas, les objets mis en forme sont séchés entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calciné à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.
- La co-précipitation entre au moins un sel de titane, zirconium ou antimoine, un sol ou un alcoxyde de titane, zirconium ou antimoine et au moins un sel, un sol ou un alcoxyde d'aluminium en voie aqueuse. La co-précipitation peut avoir lieu en présence uniquement d'eau ou d'agents favorisant la précipitation tels une base inorganique (soude, potasse, carbonate de sodium, ammoniacque, hydrazine, etc.) ou organique (urée, etc.) ou un acide inorganique (acide nitrique, acide sulfurique, etc.) ou organique (acide formique, acide acétique, etc.). La précipitation doit avoir lieu à pH compris entre 4 et 13 comme il est connu de l'homme du métier, plus préférentiellement entre pH 5 et 9. Le co-précipité est filtré et lavé soigneusement en fonction de la nature des précurseurs et des agents de façon à limiter les teneurs en ions alcalins (sodium, potassium, etc.) à moins de 0,5 % et préférentiellement à moins de 0,1 % de masse par rapport aux oxydes. De même, les teneurs en anions (chlorure, sulfate, etc.) doivent être limitées à moins de 1 %, de préférence à moins de 0,3 % en masse. Le précipité obtenu peut être atomisé, puis mis en forme par extrusion, par pastillage ou par remise en suspension dans un solvant approprié pour former des billes. Dans tous les cas, les objets mis en forme sont séchés entre 40 et 150 °C, de manière préférée entre 70 et 120 °C, puis calciné à des températures comprises entre 300 et 1100 °C, de manière préférée entre 350 et 800 °C.

[0046] Quelle que soit la méthode de préparation retenue, il est préférable d'avoir au moins 10 % d'oxyde de titane, de zirconium ou d'antimoine, de préférence 23 % d'oxyde de titane, de zirconium ou d'antimoine et de manière encore plus préférée 50 % d'oxyde de titane, de zirconium ou d'antimoine. Dans la mesure du possible, les oxydes de titane, de zirconium ou d'antimoine doivent se trouver sous forme principalement amorphe ou micro-cristallisé, remarquable en cela par l'absence sur le diagramme de diffraction X de raies relatives aux formes cristallisées, connues par l'homme du métier, de l'oxyde de titane, de zirconium ou d'antimoine.

[0047] Concernant la texture du catalyseur, il est important de maintenir la surface spécifique mesurée par la méthode BET connue par l'homme du métier, et le volume poreux à des valeurs correctes. Ainsi, le catalyseur aura en général une surface spécifique, comprise entre 10 et 500 m²/g, de préférence comprise entre 50 et 400 m²/g et de manière plus préférée comprise entre 80 et 300 m²/g. De même, le volume poreux sera compris entre 0,1 cm³/g et 1,2 cm³/g, et de manière préférée comprise supérieur à 0,2 cm³/g. Enfin, la répartition poreuse sera comprise entre 0,001 microns et 0,1 microns.

[0048] Si l'on effectue la transestérification en l'absence de catalyseur, soit en autoclave, soit en lit fixe avec des supports inertes, comme le carbure de silicium, on peut obtenir, à certaines températures généralement supérieures ou égales à 250 °C, des conversions qui dépassent 80 %, mais à des VVH très faibles et avec des temps de séjour très longs. La réaction thermique existe donc et il est parfois difficile de trancher entre l'effet catalytique et l'effet thermique, ce qui explique qu'avec des alumines simples, on puisse obtenir des conversions élevées. Toutefois, le but du procédé de l'invention est d'obtenir ces conversions avec des temps de séjour raisonnables, donc à des VVH raisonnables.

[0049] Les conditions opératoires mises en oeuvre dépendent nettement du procédé choisi. Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est-à-dire réaliser une première réaction jusqu'à 85 % à 95 % de conversion, refroidir en évaporant l'excès de méthanol, décanner la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale. On peut aussi viser une conversion de 98 % en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape.

[0050] Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans

le premier, on réalise une conversion par exemple de 85 %, puis on décante en évaporant l'alcool et en refroidissant ; dans un deuxième réacteur, on achève la réaction de transestérification en rajoutant une partie de l'alcool que l'on a évaporé précédemment. On évapore finalement dans un évaporateur l'excès d'alcool et l'on sépare la glycérine et les esters par décantation.

[0051] Si l'on choisit un procédé continu en lit fixe, on peut avec avantage travailler à des températures de 150 à 250 °C, de préférence 170 à 210 °C, à des pressions de 30 à 70 bar, si l'on fabrique des esters méthyliques, la VVH étant de préférence comprise entre 0,1 et 3, de préférence de 0,3 à 2, dans la première étape et le rapport poids alcool/huile variant de 3/1 à 0,1/1.

[0052] L'introduction de l'alcool peut être avantageusement fractionnée. L'introduction à deux niveaux dans le réacteur tubulaire peut s'opérer de la façon suivante : alimentation du réacteur avec l'huile et environ les 2/3 de l'alcool à mettre en jeu, puis introduction du complément d'alcool approximativement au niveau du tiers supérieur du lit catalytique.

[0053] Si l'on ne dépasse pas 220 °C, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et une glycérine incolore après décantation. L'ester peut être passé sur une résine, une terre et/ou du charbon actif, de même que la glycérine.

[0054] L'analyse des composés produits se fait, soit par chromatographie en phase gazeuse pour les esters et la glycérine, soit, plus rapidement, par chromatographie liquide par exclusion pour les esters. On constate que le procédé de l'invention, à l'inverse des procédés connus réalisés en catalyse basique homogène avec des monoalcools, ne produit pas, ou très peu, d'esters de stérols. Les esters de stérols, qui sont des produits lourds, peuvent provoquer des dépôts dans les injecteurs.

[0055] Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

Synthèse de catalyseurs

Catalyseur 1.1

[0056] Un support alumine préformé sous forme de billes de 1,4 mm de diamètre, de surface spécifique $S_{\text{BET}} = 189 \text{ m}^2/\text{g}$ et de volume poreux $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ est utilisé.

Catalyseur 1.2

[0057] Le Catalyseur 1.2 est préparé selon la référence S. Kumar et al, Mat. Lett. 43 (2000) 286. On introduit 336 g d'isopropoxyde de titane dans un réacteur. 600 ml d'acide acétique sont ajoutés à la solution de titane et le tout est mélangé 30 minutes. A cette solution, 1800 ml d'eau sont ajoutés lentement en maintenant l'agitation constante. A cette solution, 708 g de sol de boehmite à 10 % en poids est ajouté. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes. Le mélange est placé sous pression autogène à 100 °C afin d'obtenir la gélification. Le gel obtenu est filtré, séché puis atomisé. La poudre obtenue est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés à 600 °C pendant 3 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. Aucune raie caractéristique des phases rutil ou anatase n'est détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $145 \text{ m}^2/\text{g}$. La teneur en alumine et dioxyde de titane mesurée par fluorescence X est respectivement de 51 et 49 % en masse.

Catalyseur 1.3

[0058] Le Catalyseur 1.3 est préparé par imprégnation de butoxyde de titane sur le Catalyseur 1.1. L'alumine est calcinée à 400 °C pendant 1 h. 55,45 g de butoxyde de titane est mélangé à 5 ml d'heptane, puis versé lentement sur 87 g d'alumine. L'ensemble est agité pendant 24 h. Le solide obtenu est placé à l'air ambiant pendant 72 h, puis séché en étuve. Le catalyseur est calciné à 500 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. Aucune raie caractéristique des phases rutil ou anatase n'est détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $185 \text{ m}^2/\text{g}$. La teneur en alumine et dioxyde de titane mesurée par fluorescence X est respectivement de 87,5 et 12,5 % en masse.

Catalyseur 1.4

[0059] Le Catalyseur 1.4 est préparé selon l'enseignement du brevet US-A-4 490 479. On mélange 91 g de boehmite (Pural SB3) avec 39 g de gel de titane (Gel G5 Millenium) en présence de 3,2 g d'acide nitrique à 70 % et 122 g d'eau. Les composants sont malaxés pendant 1 h pour former une pâte. La pâte ainsi obtenue est converti en extrudés de 1,6 mm de diamètre qui sont séchés à 120 °C pendant 20 h et calciné sous air à 450 °C pendant 10 h. L'analyse par

diffraction des rayons X montre la présence d'une phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. Aucune raie caractéristique des phases rutile ou anatase n'est détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 163 m²/g. La teneur en alumine et dioxyde de titane mesurée par fluorescence X est respectivement de 70,5 et 29,5 % en masse.

Catalyseur 1.5

[0060] Un support de titane SCS41 est utilisé. Sa surface spécifique est de 98 m²/g.

Catalyseur 1.6

[0061] Le Catalyseur 1.6 est préparé selon l'enseignement du brevet US-A-4 490 479. 95 g de boehmite (Pural SB3) sont mélangés à 30 g de dioxyde de titane en présence de 7 g d'acide nitrique à 70 % et 110 g d'eau. Les composants sont mélangés pendant 1 h pour former une pâte. La pâte ainsi obtenue est converti en extrudés de 1,4 mm de diamètre qui sont séchés à 120 °C pendant 20 h et calciné sous air à 550 °C pendant 10 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phases cristallines, caractéristiques de la présence d'alumine gamma et d'anatase. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 136 m²/g. La teneur en alumine et dioxyde de titane mesurée par fluorescence X est respectivement de 69,2 et 31,8 % en masse.

Catalyseur 2.2

[0062] Le Catalyseur 2.2 est préparé selon la référence Ciuparu (J. Mater. Sci. Lett. 19 (2000) 931). On mélange du nitrate de zirconyle avec de l'hydrazine, le tout est placé à reflux pendant 120 h. Le gel obtenu est filtré, séché puis atomisé. La poudre obtenue est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés à 550 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X conduit à de la zircone amorphe, aucune raie caractéristique des phases cristallographiques connues de la zircone n'étant détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 250 m²/g. La teneur en zircone est de 100 %.

Catalyseur 2.3

[0063] Le Catalyseur 2.3 est préparé par imprégnation de n-butoxyde de zirconium sur le Catalyseur 1.1. L'alumine est calcinée à 400 °C pendant 1 h. 92,7 g de n-butoxyde de zirconium est mélangé à 64 ml d'heptane, puis versé lentement sur 100 g d'alumine. L'ensemble est agité pendant 24 h. Le solide obtenu est placé à l'air ambiant pendant 72 h, puis séché en éluve. Le catalyseur est calciné à 500 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. En outre, une petite partie de zircone tétragonale est détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 193 m²/g. La teneur en alumine et zircone mesurée par fluorescence X est respectivement de 84,3 % et 14,7 % en masse.

Catalyseur 2.4

[0064] Le Catalyseur 2.4 est préparé par coprécipitation de nitrate de zirconyle et de sulfate d'aluminium auquel est ajouté de l'ammoniaque. Le gel obtenu est filtré, séché puis atomisé. La poudre obtenue est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés à 700 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X conduit à de la zircone amorphe, aucune raie caractéristique des phases cristallographiques connues de la zircone n'étant détectée. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 158 m²/g. Les teneurs en alumine et zircone sont respectivement de 15 % et 85 %.

Catalyseur 3.2

[0065] Le Catalyseur 3.2 est préparé pour partie selon l'enseignement du brevet EP-B-0 197 503. À 143 g de sol d'antimoine Nyacol A1540N à 38 % sont ajoutés 216 g de chlorure d'aluminium AlCl₃·6H₂O (Aldrich) préalablement mélangé à 357 ml d'eau et amené à pH = 3,4. L'ajout se fait sous agitation vigoureuse et le mélange est maintenu pendant 3 h. Une solution colloïdale blanche apparaît. Le pH de cette solution est alors augmenté par l'ajout de 15,3 g d'ammoniaque à 28 %. Après mûrissement de deux heures, le tout est filtré, lavé à l'eau et séché. La poudre obtenue est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés à 550 °C pendant 4 h. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 102 m²/g. La teneur en oxyde d'antimoine est de 54 %.

Catalyseur 3.3

[0066] Le Catalyseur 3.3 est préparé par imprégnation de butoxyde d'antimoine sur le Catalyseur 1.1. 61,4 ml de butoxyde d'antimoine est mélangé à 52 ml d'heptane, puis versé lentement sur 82 g d'alumine. L'ensemble est agité pendant 24 h. Le solide obtenu est placé à l'air ambiant pendant 72 h, puis séché en étuve. Le catalyseur est calciné à 350 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 155 m²/g. La teneur en antimoine mesurée par fluorescence X est de 13,8 %.

Catalyseur 3.4

[0067] Le Catalyseur 3.4 est préparé par imprégnation de butoxyde d'antimoine sur le Catalyseur 1.1. 163,4 ml de butoxyde d'antimoine est mélangé à 90 ml d'hexane, puis versé lentement sur 150 g d'alumine. L'ensemble est agité pendant 24 h. Le solide obtenu est placé à l'air ambiant pendant 72 h, puis séché en étuve. Le catalyseur est calciné à 350 °C pendant 4 h. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence de phase cristalline, caractéristique de la présence d'alumine gamma. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 128 m²/g. La teneur en antimoine mesurée par fluorescence X est de 29,3 %.

Catalyseur 3.5

[0068] Le Catalyseur 3.5 est préparé par introduction de 86,4 g de gel d'alumine dans un malaxeur en présence de 85 ml d'une solution aqueuse contenant 4,5 g d'acide nitrique à 68 %. Après 20 minutes de malaxage, on ajoute 96 g de Sb₂O₃ et 20 ml d'eau. Après 20 minutes de malaxage, la pâte obtenue est souple et peut être facilement extrudée. L'extrusion est réalisée sur une extrudeuse équipée d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés obtenus sont séchés dans une étuve ventilée 4 h à 100 °C puis 3 h à 150 °C. Puis on procède à une calcination dans un four à moufle 3 h à 350 °C et/ou 2 h à 500 °C en programmant la montée de température à 6 °C/min. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de 105 m²/g. La teneur en antimoine mesurée par fluorescence X est de 41 %.

Exemple 1 (comparatif) : Réaction en l'absence de catalyseur.

[0069] Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans le tableau suivant et 25 g de méthanol.

Glycéride d'acides gras	Nature de la chaîne grasse	% en masse
Palmitique	C16:0	5
Palmitoléique	C16:1	< 0,5
Stéarique	C18:0	2
Oléique	C18:1	59
Linoléique	C 18:2	21
Linoléique	C18:3	9
Arachidique	C20:0	< 0,5
Gadoléique	C20:1	1
Béhénique	C22:0	< 0,5
Erucique	C22:1	< 1

Le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

[0070] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après évaporation du méthanol en excès puis élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 18 %, 36 % et 52 %.

Exemple 2 (comparatif) : Réaction en présence de Catalyseur 1.1

[0071] Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans l'Exemple 1, 25 g de méthanol et 5 g de Catalyseur 1.1. le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

[0072] Des échantillons sont prélevés dans la phase liquide après 2 heures, 5 heures et 7 heures de réaction. Sur chaque échantillon, après filtration et évaporation du méthanol en excès puis élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 18 %, 35 % et 54 %. Ces résultats sont similaires à ceux reportés dans l'Exemple 1 en l'absence de catalyseur, ce qui indique que le produit appelé Catalyseur 1.1 constitué uniquement d'alumine n'a pas d'effet catalytique dans les conditions de l'expérience.

Exemple 3

[0073] Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans l'Exemple 1, 25 g de méthanol et 5 g du Catalyseur 1.3. Le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

[0074] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 68 %, 89 % et 95 %.

[0075] La concentration de titane dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0076] Ceci permet l'utilisation de l'ester obtenu comme carburant sans avoir à procéder à un traitement additionnel de purification de l'ester méthylique pour éliminer les traces de catalyseur résiduel.

[0077] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 95 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité. Cette opération a été répétée encore deux fois et a conduit aux mêmes conclusions.

Exemple 4

[0078] On répète l'Exemple 3 en utilisant cette fois 5 g du Catalyseur 1.6.

[0079] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 67 %, 87 % et 94 %.

[0080] La concentration de titane dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0081] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 93 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemple 5

[0082] On répète l'Exemple 3 en utilisant cette fois 16,7 g de méthanol au lieu de 25 g. Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 63 %, 78 % et 93 %

[0083] La concentration de titane dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 2 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0084] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 93 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemple 6

[0085] On répète l'Exemple 3 en opérant cette fois à 180 °C au lieu de 200 °C. La pression atteint 27 bar.

[0086] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration,

puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 41 %, 58 % et 81 %.

[0087] La concentration de titane dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0088] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 81 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemples 7 à 9

[0089] On réalise la méthanolyse dans un appareil comportant un réacteur à lit fixe c'est à dire une colonne remplie, de diamètre égal à 1,9 cm et de longueur égale à 120 cm, chauffée par 3 coquilles qui entourent la colonne. Le préchauffage de l'huile et du méthanol se fait dans la colonne sur 10 cm³ de billes de verre et la réaction sur 70 cm³ de volume de Catalyseur 1.3. À la sortie de la colonne on a rajouté 20 cm³ de carbure de tungstène et 5 cm³ de billes de verre. Le dispositif en U renversé est constitué d'un réacteur tubulaire, d'un refroidissement sur la partie horizontale et d'un décanteur, qui constitue la deuxième branche. Sur la partie supérieure du décanteur, un système de purge gazeuse permet de réguler la pression, c'est à dire de maintenir celle-ci au départ avec de l'azote à la pression désirée de 15 à 60 bar. Le décanteur possède à sa sortie inférieure une purge liquide. Lorsque le décanteur est à moitié plein, une vanne automatique s'ouvre pour vider partiellement le produit obtenu. Deux pompes injectent aux débits choisis et à pression constante l'alcool et l'huile dans la colonne et de bas en haut.

[0090] Les produits de réaction sont recueillis après 24 heures de passage aux VVH désirées (VVH = volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure).

[0091] Après avoir soutiré le produit constitué de méthanol, de glycérol et d'ester, généralement présents en une seule phase, on évapore le méthanol, puis on sépare l'ester et le glycérol par décantation.

[0092] L'analyse de l'ester se fait par chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont donc ceux obtenus sans aucune purification finale, si ce n'est celle qui consiste à évaporer l'excès de méthanol et à séparer l'ester de la glycérine par décantation, de préférence vers 50 °C.

[0093] Le tableau suivant présente les résultats obtenus après 24 heures de réaction.

[0094] La VVH est le volume d'huile injecté par volume de catalyseur et par heure. Le rapport R est le rapport en volume huile/alcool, noté H/A. La pression est la pression qui règne dans le décanteur, exprimée en bar.

[0095] La composition du mélange est exprimée en % poids.

[0096] Le temps de contact tient compte de la présence de méthanol ; il est déterminé par la relation :

$$\text{temps de contact} = \frac{70 \text{ cm}^3 \text{ de catalyseur} \times 60(*)}{\text{volume en cm}^3 \text{ de l'huile + alcool injectée en 1h}}$$

(*) 60 = temps en minutes.

[0097] Dans le tableau :

- E = esters (contient également les stérols)
- MG = monoglycérides
- DG = diglycérides qui ne contiennent pas d'esters de stérols, car il ne s'en forme pas dans ces conditions
- TG = triglycérides

Méthanolyse de l'huile de colza avec le Catalyseur 1.3									
Exemple	T (°C)	VVH	rapport H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
7	200	0,5	1	50	0,6	1,5	2,9	95,0	60
8	200	0,5	1,5	50	4,2	2,8	3,7	89,3	72
9	180	0,5	1	50	3,0	5,4	7,8	83,8	60

[0098] Une analyse de titane par fluorescence X a été effectuée sur les esters méthyliques et le glycérol obtenus. L'absence de titane dans ces produits confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

Exemple 10

[0099] On répète l'Exemple 7 en remplaçant l'huile de colza utilisée comme charge par un mélange d'ester dont la composition est identique à celle obtenue dans l'Exemple 7. La composition de la phase ester obtenue est :

- Esters méthyliques : 99,5 %
- Monoglycérides : 0,4 %
- Diglycérides : 0,1 %
- Triglycérides : non détectés

Cette composition est compatible avec les spécifications requises pour un ester carburant pour moteur diesel.

Exemple 11

[0100] Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans l'Exemple 1, 25 g de méthanol et 5 g du Catalyseur 3. Le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

[0101] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 58 %, 83 % et 90 %.

[0102] La concentration de zirconium dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0103] Ceci permet l'utilisation de l'ester obtenu comme carburant sans avoir à procéder à un traitement additionnel de purification de l'ester méthylique pour éliminer les traces de catalyseur résiduel.

[0104] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 90 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité. Cette opération a été répétée encore deux fois et a conduit aux mêmes conclusions.

Exemple 12

[0105] On répète l'Exemple 11 en utilisant cette fois 16,7 g de méthanol au lieu de 2 g. Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 53 %, 68 % et 83 %.

[0106] La concentration de zirconium dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0107] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 83 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemple 13

[0108] On répète l'Exemple 11 en opérant cette fois à 180 °C au lieu de 200 °C. La pression atteint 27 bar.

[0109] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 38 %, 58 % et 65 %. La concentration de zirconium dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0110] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 65 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemples 14 à 16

[0111] On opère comme décrit dans les Exemples 7 à 9 avec 70 cm³ de Catalyseur 2.3. Le tableau suivant présente les résultats obtenus après 24 heures de réaction.

Dans le tableau :

- E = esters (contient également les stérols)
- MG = monoglycérides
- DG = diglycérides qui ne contiennent pas d'esters de stérols, car il ne s'en forme pas dans ces conditions
- TG = triglycérides

Méthanololyse de l'huile de colza avec le Catalyseur 2.3									
Exemple	T (°C)	VVH	rapport H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
14	200	0,5	1	50	0,6	1,9	3,5	94,0	60
15	200	0,5	1,5	50	4,3	3,9	4,6	87,2	72
16	180	0,5	1	50	5,2	5,4	7,9	81,5	60

[0112] Une analyse de zirconium par fluorescence X a été effectuée sur les esters méthyliques et le glycérol obtenus. L'absence de zirconium dans ces produits confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

Exemple 17

[0113] On répète l'Exemple 14 en remplaçant l'huile de colza utilisée comme charge par un mélange d'ester dont la composition est identique à celle obtenue dans l'Exemple 14.

La composition de la phase ester obtenue est :

- Esters méthyliques : 99,3 %
- Monoglycérides : 0,5 %
- Diglycérides : 0,2 %
- Triglycérides : non détectés

Cette composition est compatible avec les spécifications requises pour un ester carburant pour moteur diesel.

Exemple 18

[0114] Dans un réacteur autoclave de 100 ml équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit 25 g d'huile de colza dont la composition est détaillée dans l'Exemple 1, 25 g de méthanol et 5 g du Catalyseur 3.3. Le milieu est porté à 200 °C sous agitation. La pression atteint 32 bar.

[0115] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 86 %, 96 % et 96 %.

[0116] La concentration en antimoine dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 2 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0117] Ceci permet l'utilisation de l'ester obtenu comme carburant sans avoir à procéder à un traitement additionnel de purification de l'ester méthylique pour éliminer les traces de catalyseur résiduel.

[0118] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 96 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité. Cette opération a été répétée encore deux fois et a conduit aux mêmes conclusions.

Exemple 19

[0119] On répète l'Exemple 18 en utilisant cette fois 5 g du Catalyseur 3.5.

[0120] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 67 %, 87 % et 94 %.

[0121] La concentration en antimoine dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

[0122] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 93 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute

son activité.

Exemple 20

- 5 [0123] On répète l'Exemple 18 en utilisant cette fois 16,7 g de méthanol au lieu de 25 g.
- [0124] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 57 %, 75 % et 92 %.
- 10 [0125] La concentration en antimoine dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.
- [0126] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 92 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemple 21

- [0127] On répète l'Exemple 18 en opérant cette fois à 180 °C au lieu de 200 °C. La pression atteint 27 bar.
- 20 [0128] Des échantillons sont prélevés après 2 heures, 5 heures et 7 heures. Sur chaque échantillon, après filtration puis évaporation du méthanol en excès suivie de l'élimination du glycérol formé par décantation, la concentration en esters méthyliques est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est respectivement de 67 %, 82 % et 95 %.
- [0129] La concentration en antimoine dans l'ester méthylique obtenu est inférieure à 1 ppm, ce qui confirme le caractère hétérogène de la catalyse.
- 25 [0130] Dans les mêmes conditions, le même catalyseur recyclé conduit à une concentration en esters méthyliques de 95 % après 7 heures de réaction, ce qui indique que le catalyseur n'est en rien dégradé et qu'il a conservé toute son activité.

Exemples 22 à 24

- 30 [0131] On opère comme décrit dans les Exemples 7 à 9 avec 70 cm³ de Catalyseur 3.3. Le tableau suivant présente les résultats obtenus après 24 heures de réaction.
- Dans le tableau :

- 35 - E = esters (contient également les stérols)
- MG = monoglycérides
- DG = diglycérides qui ne contiennent pas d'esters de stérols, car il ne s'en forme pas dans ces conditions
- TG = triglycérides

40

Méthanolysé de l'huile de colza avec le Catalyseur 3.3									
Exemple	T (°C)	VVH	rapport H/A vol/vol	P (bar)	TG (%)	DG (%)	MG (%)	E (%)	t de contact (min)
45 22	200	0,5	1	50	0,4	1,1	2,9	95,6	60
23	200	0,5	1,5	50	3,6	2,8	3,8	90,3	72
24	180	0,5	1	50	2,6	4,6	7,7	85,1	60

- 50 [0132] Une analyse d'antimoine fluorescence X a été effectuée sur les esters méthyliques et le glycérol obtenus. L'absence d'antimoine dans ces produits confirme le caractère hétérogène de la catalyse.

Exemple 25

- 55 [0133] On répète l'Exemple 22 en remplaçant l'huile de colza utilisée comme charge par un mélange d'ester dont la composition est identique à celle obtenue dans l'Exemple 22. La composition de la phase ester obtenue est :
- Esters méthyliques : 99,4 %

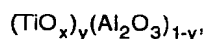
- Monoglycérides : 0,4 %
- Diglycérides : 0,1 %
- Triglycérides : non détectés

Cette composition est compatible avec les spécifications requises pour un ester carburant pour moteur diesel.

Revendications

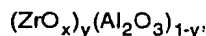
1. Procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine à un haut degré de pureté, **caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile végétale ou animale avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi :**

- les mélanges d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



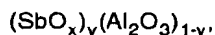
où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y, représentant le rapport massique des deux oxydes, a une valeur de 0,005 à 0,995,

- les mélanges d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y a une valeur de 0,005 à 0,995,

- et les mélanges d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :



où x a une valeur de 1,2 à 2,6 et y a une valeur de 0,005 à 0,995.

2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 12 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 1 à 3 **caractérisé en ce que** l'on opère à une température entre 170 °C et 250 °C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie huile/alcool.
5. Procédé selon la revendication 1 à 4 **caractérisé en ce que** ledit catalyseur est sous forme de poudre, d'extrudés ou de billes.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le catalyseur présente une surface de 10 à 200 m²/g, un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm³/g et une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.
7. Procédé selon la revendication 6 **caractérisé en ce que** le catalyseur présente une surface de 50 à 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm³/g.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 **caractérisé en ce que** la réaction est mise en oeuvre en discontinu.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 **caractérisé en ce que** la réaction est mise en oeuvre en continu, soit en lit fixe, soit avec des autoclaves et décanteurs en série.
10. Procédé selon la revendication 9 **caractérisé en ce que** la réaction est mise en oeuvre en lit fixe, à une VVH de

0,1 à 3, de préférence 0,3 à 2.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre successivement :

- une transestérification initiale avec une conversion de l'huile en ester d'au moins 80 - 85 % ;
- l'évaporation du monoalcool en excès ;
- la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;
- puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 **caractérisé en ce que** l'huile de départ est une huile acide et on effectue une opération préalable de glycérolyse de l'acide gras libre, avec un catalyseur tel que celui utilisé pour la transestérification, à une température entre 180 et 220 °C et à une pression égale ou inférieure à 1 bar.

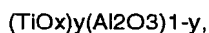
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 **caractérisé en ce que** l'on purifie l'ester obtenu, par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** l'on purifie l'ester obtenu, soit par distillation, soit par un lavage avec de la glycérine méthanolique pour en réduire la teneur en monoglycéride.

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14 **caractérisé en ce que** la glycérine obtenue après évaporation de l'alcool est purifiée de façon définitive par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

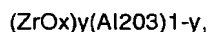
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 **caractérisé en ce que**, pour fabriquer l'ester éthylique, on utilise l'alcool éthylique en mélange avec une proportion de 1 à 50 % de méthanol.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 **caractérisé en ce que** catalyseur est un mélange d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y a une valeur de 0,005 à 0,995,

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 **caractérisé en ce que** catalyseur est un mélange d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



où x a une valeur de 1,5 à 2,2 et y a une valeur de 0,005 à 0,995,

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 **caractérisé en ce que** catalyseur est un mélange d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :



où x a une valeur de 1,2 à 2,6 et y a une valeur de 0,005 à 0,995.

20. Ester carburant obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 19 **caractérisé en ce qu'il** présente une teneur en ester de stérol inférieure à 0,2 % et une teneur en monoglycéride de 0,5 à 5 % et par l'absence presque totale de di- et triglycérides

21. Glycérine obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 19 **caractérisée en ce qu'elle** présente une pureté supérieure à 99,5 %.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 29 1303

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,X	FR 2 752 242 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 13 février 1998 (1998-02-13) le document en entier	1-17,20, 21 18,19	C07C31/22 C10L1/02 C11C3/10 C07C67/03
A	----- GB 712 747 A (SCHLUETER WERNER) 28 juillet 1954 (1954-07-28) * page 2, ligne 4 - ligne 8 *	1-21	
A	----- GB 143 321 A (GEORGE CALVERT) 21 mai 1920 (1920-05-21) * page 2, ligne 13 - ligne 22 * * page 3, ligne 46 - ligne 50 *	1-21	
A	----- GB 795 573 A (BELGE PRODUITS CHIMIQUES SA) 28 mai 1958 (1958-05-28) * page 4, ligne 1 - ligne 21 * * page 4, ligne 72 - ligne 84 *	1-21	
A	----- US 6 090 959 A (TSUTO KEIICHI ET AL) 18 juillet 2000 (2000-07-18) * colonne 7; exemples 2,4; tableau 1 *	1-21	
D,A	----- EP 0 198 243 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 22 octobre 1986 (1986-10-22) * revendications; exemples *	1-21	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C07C C10L C11C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 3 décembre 2004	Examineur Bedel, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/02 (P04002)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 29 1303

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-12-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2752242 A	13-02-1998	FR 2752242 A1	13-02-1998
		IT 1293520 B1	01-03-1999
		US 5908946 A	01-06-1999
GB 712747 A	28-07-1954	AUCUN	
GB 143321 A	21-05-1920	AUCUN	
GB 795573 A	28-05-1958	AUCUN	
US 6090959 A	18-07-2000	JP 2000044984 A	15-02-2000
EP 0198243 A	22-10-1986	DE 3512497 A1	09-10-1986
		BR 8601563 A	09-12-1986
		DE 3661192 D1	22-12-1988
		EP 0198243 A2	22-10-1986
		ES 8703134 A1	16-04-1987
		JP 61236749 A	22-10-1986
		PH 21986 A	02-05-1988
		ZA 8602502 A	30-12-1986

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)